

ослабление интенсивности полос, относящихся к связи Fe-O. Колебания анионов AsO_4^{2-} проявляются в области 890-720 и 475-330 см^{-1} .

Таким образом, по результатам анализа ИК-спектров можно предположить, что происходит как адсорбция иона на акаганеите (полосы 456,66 и 779 см^{-1}), которая сопровождается дегидратацией ОГЖ, так и сокристаллизация с гидроксидом железа в виде FeAsO_4 или FeAsO_3 (полоса 691,5 см^{-1}) [2].

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что мышьяк сорбируется частично в виде поверхностных комплексов с OH⁻-группой сорбента, а частично в виде труднорастворимого соединения. Таким образом, предложенный композитный сорбент можно использовать многократно, с частичной десорбцией мышьяка. После снижения сорбционной емкости до уровня, не обеспечивающего качество очистки, можно проводить десорбцию легкоудаляемых комплексов и захоранивать сорбент.

Полученный композитный сорбент может быть использован для очистки для очистки сточных вод от ионов мышьяка. Данный сорбент обладает рядом преимуществ: недорогой синтез из доступных реагентов, возможность регенерации в отличие от многих неорганических сорбентов, сорбент не вносит примеси в технологические растворы, при условии правильной эксплуатации.

Список литературы

- 1 Айлер, Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. – Москва : Мир, 1982. – Ч. 2. – 712 с.
- 2 Даниленко, Н.Б. Реакции в разбавленных растворах солей, протекающие при диспергировании металлов импульсными электрическими разрядами : автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук : 02.00.04 / Н.Б. Даниленко. – Томск. – 2007. – 22 с.

ВИСМУТЗАМЕЩЕННЫЕ МОЛИБДАТЫ КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$: АТТЕСТАЦИЯ И СВОЙСТВА

Пьянкова Д.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С., Петрова С.А.

Уральский федеральный университет г. Екатеринбург, Россия

dianapyankova@gmail.com, zozoikina@mail.ru

Аннотация. Серия допированных висмутом молибдатов кальция

$\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{P}_x\text{MoO}_4$ была синтезирована по стандартной керамической технологии и исследована методом РФА. Для данных сложных оксидов определены структурные особенности, установлены величины запрещенной щели, электропроводность и фотокаталитическая активность.

Ключевые слова: молибдат кальция, фотокатализатор, родамин В, упорядочение вакансий.

BISMUTH-SUBSTITUTED CALCIUM MOLYBDATES $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{P}_x\text{MoO}_4$: ATTESTATION AND PROPERTIES OBJECTS

Piankova D., Mikhaylovskaya Z., Buyanova E., Petrova S.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Abstract. A series of bismuth-doped calcium molybdates $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{P}_x\text{MoO}_4$ were synthesized by conventional solid state technology and investigated using X-ray powder diffraction. For these complex oxides, structural features, energy gap values, conductivity and photocatalytic activity were determined.

Key words: calcium molybdate, photocatalyst, rhodamine B, vacancy ordering.

Материалы структурного типа шеелита (ABO_4) имеют широкий спектр применений, в частности, используются как сцинтилляторы, СВЧ-диэлектрики, лазеры, ионные проводники, люминофоры и фотокатализаторы [1-3]. В результате варьирования химического состава замещением А и В позиций различными ионами можно получить материалы с различными функциональными характеристиками. Шеелиты анионного состава MoO_4^{2-} демонстрируют высокую фотокаталитическую активность [4] и являются удобным модельным предметом изучения фотокаталитических характеристик в виду возможности проследить закономерность «состав-структура-свойства».

Внедрение трехвалентного иона Me^{+3} в катионную подрешетку сложного оксида ABO_4 возможно по двум механизмам: 1) формирование кислородоизбыточных фаз $\text{A}_{1-x}\text{Me}^{+3}_x\text{BO}_{4+x/2}$, 2) формирование катиондефицитных фаз $\text{A}^{+2}_{1-3x}\text{Me}^{+3}_{2x}\text{P}_x\text{MoO}_4$. Гетеровалентное замещение катионной позиции шеелита CaMoO_4 трехзарядным катионом висмута по механизму зарядовой компенсации (стехиометрических по кислороду) $\text{Ca}_{1-3x}^{+2}\text{Bi}_{2x}^{+3}\text{P}_x\text{BO}_4$ было изучено авторами [5]. Твердые растворы кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. I41/a), область гомогенности лежит в

пределах $0 \leq x \leq 0.17$. С ростом концентрации допанта наблюдается искажение полиэдров MoO_4 и BiO_8 , которое определяет диэлектрические свойства данных соединений. Данная работа посвящена синтезу и исследованию иных функциональных характеристик семейства $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$: изучению их электропроводящих, фотокаталитических и оптических характеристик, а также исследованию возможности получения стехиометрически замещенных фаз $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_{4+x/2}$.

Экспериментальная часть. Синтез Bi-замещенного CaMoO_4 был проведен по стандартной керамической технологии из стехиометрических смесей Bi_2O_3 , MoO_3 , CaCO_3 . Аттестация образцов осуществлялась с помощью РФА (Bruker Advance D8). Денситометрические исследования проведены методом гидростатического взвешивания керамических брикетов. ИК-спектров отражения получены на спектрометре Nicolet 6700 (НПВО). Электронномикроскопические исследования реализованы JEOL JSM 6390LA. Измерение спектра отражения получен $\text{Lambda} 35$ и обработан методом Кубелки-Мунка. Измерение фотокаталитических свойств Bi-замещенного CaMoO_4 проводили на примере окисления родамина В (С) в водном растворе (25 ppm), под воздействием УФ излучения. Электропроводность изучена методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 523–1123 К в режиме охлаждения (импедансметр Elins Z-3000, 3 МГц–10 Гц).

Результаты и обсуждение. Область гомогенности твердых растворов $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ с формированием тетрагональной фазы (пр. гр. $I41/a$) лежит в пределах $0.025 \leq x \leq 0.15$, что уже пределов, заявленных в работе [5] ($x \leq 0.17$). При увеличении концентрации висмута на дифрактограмме в области малых углов появляются дополнительные рефлексы. Рентгенограммы данных образцов $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ с $0.15 < x < 0.225$ в самом простом варианте описания могут быть смоделированы в рамках тетрагональной симметрии с кратно увеличенными параметрами элементарной ячейки $a' = \sqrt{5}a$, $b' = \sqrt{5}b$, соответственно, при таком подходе объем элементарной ячейки возрастает в 5 раз. В общем случае при рассмотрении серии $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ внутри области гомогенности ($0.025 \leq x \leq 0.2125$) наблюдается линейное увеличение объема элементарной ячейки, связанное с замещением иона матричного соединения бóльшим по радиусу ионом (рисунок 1а,б). Показано совпадение рентгенографической и экспериментальной плотностей, что иллюстрирует верность данной модели замещения. По данным ИК-спектроскопии в серии $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ наблюдается дрейф характеристических частот, связанный с деформацией $[\text{MoO}_4]$ кластеров, вызванной увеличением числа катионных вакансий при росте

концентрации допанта (рисунок 1 в). Из анализа изображений СЭМ видно, что образцы $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ представляют собой плотно спеченную керамику с четко прослеживаемой межзеренной областью, поры сферические, изолированные. Энергодисперсионный анализ порошков выявил равномерное распределение элементов по образцу (рисунок 1г).

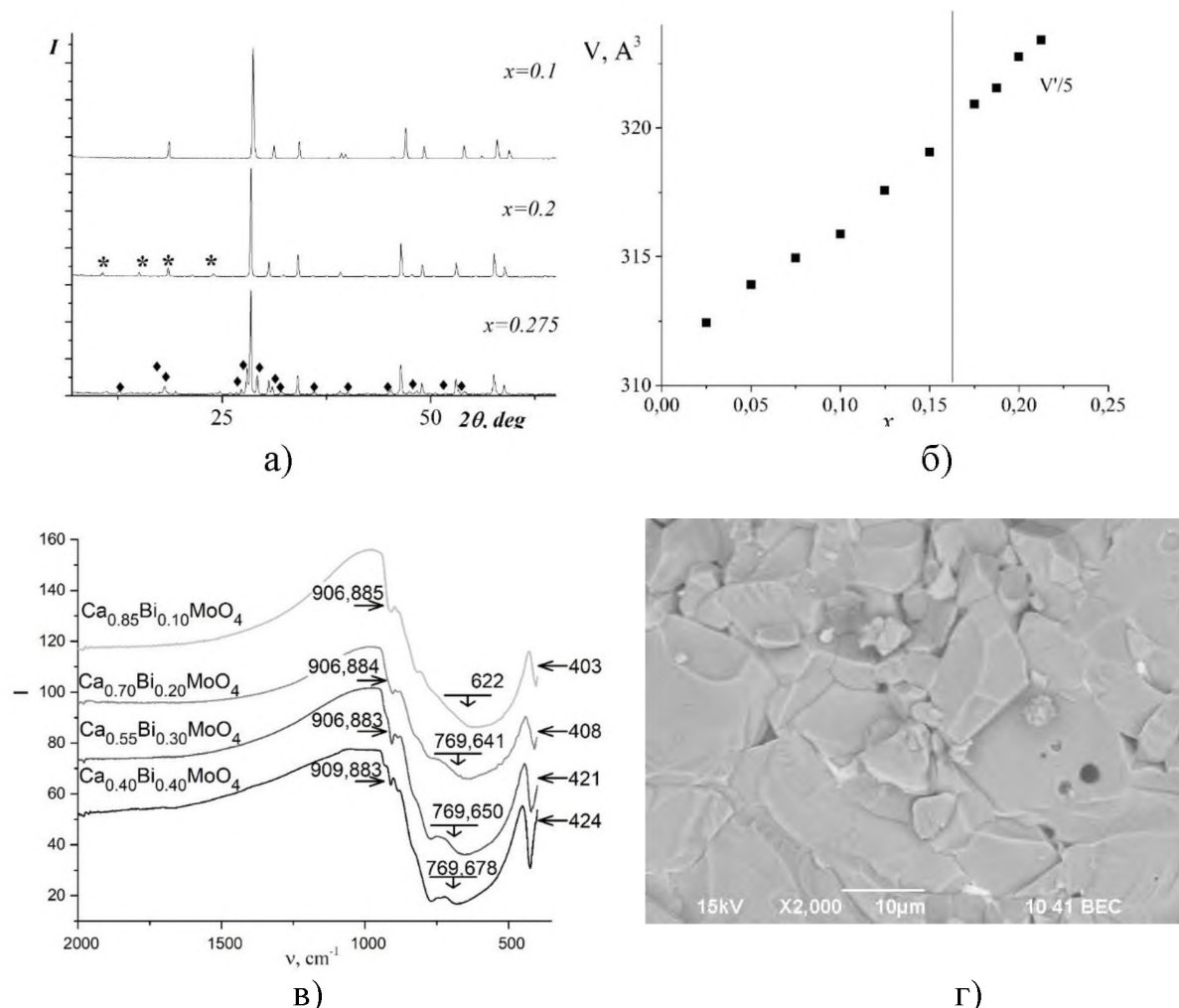


Рисунок 1. а – Примеры дифрактограмм образцов серии

$\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$. Звездочками показаны рефлексы сверхструктурного упорядочения, ромбами – рефлексы второй фазы ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$); б – Зависимость объема элементарной ячейки от x в серии $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$, линией показана граница существования фаз; в – фрагмент Фрагменты ИК-Фурье спектра отражения избранных образцов серии $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ в диапазоне 2000-400 cm^{-1} ; г – СЭМ-изображение образца $\text{Ca}_{0.7}\text{Bi}_{0.2}\text{MoO}_4$ керамический брикет в отраженных электронах с 2000-кратным увеличением

Для серии $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ наблюдается увеличение энергетической щели с увеличением концентрации висмута (с 2.88 до 3.4 эВ), что согласуется с [5] и говорит возрастании диэлектрических свойств при введении висмута в матрицу молибдата кальция с образованием катион-дефицитных фаз.

Выявлено общее существенное увеличение фотокаталитической активности образцов $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ при росте концентрации висмута в твердых растворах, вероятно связанное с облегченной адсорбцией восстановителя на более дефектной поверхности катиодефицитного катализатора. Максимальная эффективность катализатора приходится на составы с $x=0.17-0.20$ (рисунок 2а).

Изучены электропроводящие характеристики для фаз $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$, $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{1,6x}\text{F}_{1,4x}\text{MoO}_4$. Для высоких концентраций допанта ($x>0.15$) характерно снижение электропроводности по сравнению с образцами с малым содержанием висмута ($0<x<0.15$) (рисунок 2б).

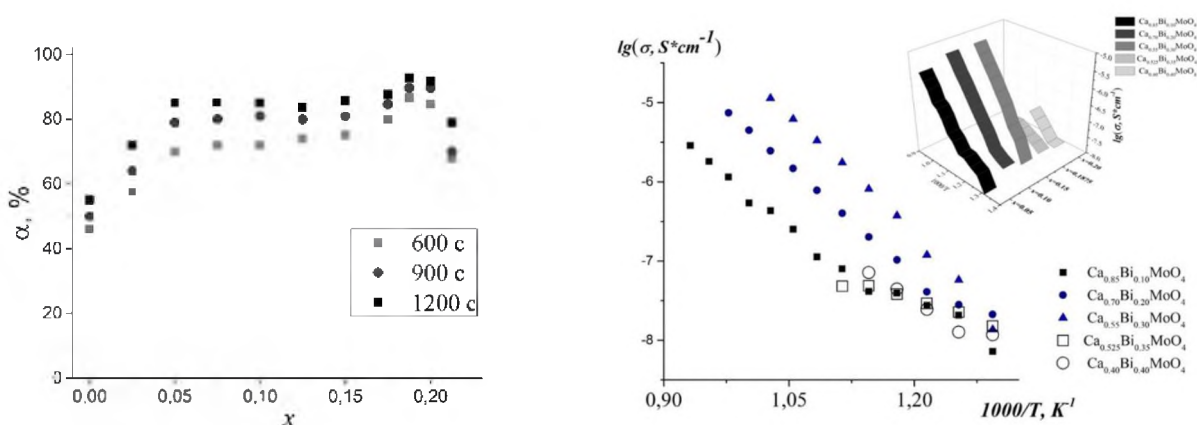


Рисунок 2. а – Концентрационная зависимость степени превращения родамина В от состава $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ при 600, 900, 1200 секундах; б – Температурная зависимость электропроводности для избранных составов $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$; в верхнем углу представлена трехмерная температурно-концентрационная зависимость электропроводности.

Проведен синтез образцов $\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{F}_x\text{MoO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.225$). С помощью РФА установлена область гомогенности твердых растворов: $0 \leq x \leq 0.2125$, формирование тетрагональной фазы (пр. гр. $I4_1/a$) зафиксировано при $0 \leq x \leq 0.15$, что уже пределов, заявленной авторами [7]; составы $0.15 < x < 0.225$ смоделированы в рамках тетрагональной симметрии с кратно увеличенными параметрами элементарной ячейки $0.175 \leq x \leq 0.2125$. Было доказано, что ионы висмута входят в подрешетку кальция, так как результаты денситометрического анализа показали сходимость экспериментальных и теоретических значений плотности. Определенные из данных спектроскопии диффузного отражения значения энергетической щели возрастают с увеличением содержания висмута, что говорит о возрастании диэлектрических свойств материалов, как и было показано в работе авторов [7]. Кроме того, для данных сложных оксидов были

измерены такие функциональные характеристики как фотокаталитическая активность и электропроводность. Фотокаталитическая активность допированных образцов выше, чем у матричного соединения и растет с увеличением концентрации допанта.

Список литературы

1 Jiang L., Wang Z., Chen H., Chen Y., Chen P., Xu Z. Thermal annealing effects on the luminescence and scintillation properties of CaMoO_4 single crystal grown by Bridgman method // J. Alloys Compd. – 2018. – V. 734, – P. 179-187.

2 Bao X., Zhou S., Wang J., Zhang L., Huang S., Pan Y. Color tunable phosphor $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$, Li^{+} via energy transfer of $\text{MoO}_4^{2-}-\text{Eu}^{3+}$ dependent on morphology and doping concentration // Mater. Res. Bull. – 2013. – V. 48, №3. – P. 1034-1039.

3 Yoon S. H., Kim D. W., Cho S. H., Hong K. S. Investigation of the relations between structure and microwave dielectric properties of divalent metal tungstate compounds // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – V. 26, №10-11. – P. 2051-2054.

4 Hideki K., Naoko M., Akihiko K. Photophysical and Photocatalytic Properties of Molybdates and Tungstates with a Scheelite Structure // Chem. Lett. – 2004. – V. 33, №9. – P. 1216-1217.

5 Guo J., Randall C. A., Zhang G., Zhou D., Chena Y., Wang H. Synthesis, structure, and characterization of new low-firing microwave dielectric ceramics: $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{Ф}_x)\text{MoO}_4$ // J. Mater. Chem. C – 2014. – V. 2, №35. – P. 7364-7372.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И МОРФОЛОГИЯ СТРУКТУРЫ ТКАНЕЙ СЕМЕННИКА, ЯИЧНИКОВ И МАТКИ У МЕЛКИХ ДОМАШНИХ ЖИВОТНЫХ В ВОЗРАСТНОМ АСПЕКТЕ

Сибиряков М. М.

Уральский Государственный Аграрный Университет, г. Екатеринбург, Россия

huretan@gmail.com